

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts RPFI200021	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/ 07497	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 29/06/2001
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	
Anmelder WELLA AKTIENGESELLSCHAFT	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USP)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Ansprüche 1-13 ---	1
A	US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 4. November 1986 (1986-11-04) Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 36; Ansprüche 1-3 ---	1
A	DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 23. Oktober 1985 (1985-10-23) Anspruch 1 ---	1, 4, 5
A	DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4; Anspruch 1 --- -/--	1, 4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 01 47485 A (HENKEL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Ansprüche 1-13 -----	1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/07497

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5055110	A	08-10-1991	AT 151759 T AU 648528 B2 AU 6902191 A BR 9007862 A CA 2011642 A1 CA 2070130 A1 DE 69030511 D1 DE 69030511 T2 EP 0592396 A1 ES 2101738 T3 FI 922324 A HU 63397 A2 IE 904218 A1 JP 5503091 T NO 922024 A PL 287880 A1 WO 9107394 A1 US 5118323 A ZA 9009310 A	15-05-1997 28-04-1994 13-06-1991 15-09-1992 22-05-1991 02-12-1993 22-05-1997 02-01-1998 20-04-1994 16-07-1997 21-05-1992 30-08-1993 22-05-1991 27-05-1993 17-07-1992 24-08-1992 30-05-1991 02-06-1992 31-07-1991
US 4620850	A	04-11-1986	DE 2939304 A1 BR 8008827 A DE 3063690 D1 WO 8100811 A1 EP 0026474 A1 JP 56501244 T	16-04-1981 30-06-1981 14-07-1983 02-04-1981 08-04-1981 03-09-1981
DD 228900	A	23-10-1985	DD 228900 A1	23-10-1985
DE 277678	C		NONE	
WO 0147485	A	05-07-2001	DE 19962880 A1 AU 2011401 A WO 0147485 A1	28-06-2001 09-07-2001 05-07-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/22094 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/07497**

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juni 2001 (29.06.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 45 599.9 15. September 2000 (15.09.2000) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **WELLA-AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PASQUIER, Cécile**
[CH/CH]; Impasse des Primevères 1, CH-1723 Marly
(CH). **CHARRIÈRE, Véronique** [CH/CH]; La Motta
119, CH-1791 Courtaman (CH). **BRAUN, Hans-Jürgen**
[DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

(54) Title: **USE OF 4-NITRO-2,1,3-BENZOXADIAZOL DERIVATIVES AS DYES IN COLOURING AGENTS FOR KERATIN
FIBRES**

(54) Bezeichnung: **VERWENDUNG VON 4-NITRO-2,1,3-BENZOXADIAZOL-DERIVATEN ALS FARBSTOFF IN FÄRBE-
MITTELEN FÜR KERATINFASERN**

(57) Abstract: The invention relates to the use of 4-nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol derivatives of general formula (I) as dyes in colouring agents for keratin fibres, for example, wool, silk, fur or hair and particularly human hair. In formula (I) X represents oxygen, sulphur or NR^a, R^a represents hydrogen, an (C₁-C₄) alkyl group, a monohydroxy (C₁-C₄) alkyl group, a polyhydroxy (C₂-C₄) alkyl group, a mono (C₁-C₄) alkoxy (C₁-C₄) alkyl group; R₁ and R₂ can be identical or different and represent independently from each other hydrogen, a halogen atom, an (C₁-C₄) alkyl group, an (C₁-C₄) alkyl group substituted by a halogen atom, an (C₁-C₄) alkoxy group, a nitro group or a NR^bR^c group, wherein the radicals R^b and R^c can be identical or different and represent independently from each other hydrogen, a (C₁-C₄) alkyl group, an optionally substituted aromatic carbocycle or an (C₁-C₄) alkane carbonyl group, or R^b and R^c together with the nitrogen atom form a heterocyclic (C₃-C₆) group; Q represents hydrogen, an aliphatic group, an aromatic isocyclic group or an aromatic heterocyclic group.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 4-Nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Pelzen oder haaren, und insbesondere menschlichen Haaren, wobei in Formel (I) gilt: X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkylgruppe, einer Mono(C₁-C₄)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe; R₁ und R₂ können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₄)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c-Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C₁-C₄)-Alkylcarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)-Rest bilden; Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.



WO 02/22094 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B e s c h r e i b u n g

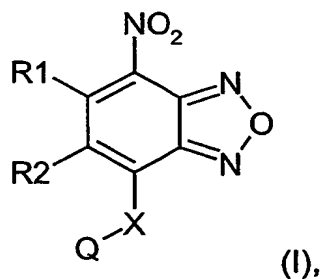
Verwendung von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivaten als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, welche 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate als Farbstoff enthalten.

Für die farbverändernde Behandlung keratinhaltiger Fasern, zum Beispiel menschlicher Haare, Wolle oder Pelzen, werden in der Regel zwei Färbverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschliesslich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen mild und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Ausserdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Für ein direktziehendes Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren roten und blauen Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Pelzen oder Haaren, und insbesondere menschlichen Haaren,



wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a , mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

R1 und **R2** können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c -Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder

3

eine (C₁-C₄)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)- Rest (beispielsweise eine Imidazolidino-, Piperidino-, Pyrrolidino-, Pyrazolidino-, Piperazino- oder Morpholino-Gruppe) bilden;

Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest, vorzugsweise einem aromatischen monozyklischen bis tetrazyklischen Rest, insbesondere einem aromatischen monozyklischen oder bityklischen Rest ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen Q die folgende Bedeutung hat: Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, C₆H₄R₃, C₆H₃R₃R₄ oder C₆H₂R₃R₄R₅,

wobei R₃, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO₂, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkyl, Mono(C₁-C₄)alkoxy-(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e, CHO, COR^f, COOH, COOR^g, CONHR^h oder NHCORⁱ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und Rⁱ unabhängig voneinander gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche besonders bevorzugt, bei denen gilt: X ist gleich Sauerstoff oder NR^a, mit

R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einer Mono-(C1-C4)-alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

R¹ = R² = Wasserstoff; Q ist gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, C₆H₄R³, C₆H₃R³R⁴ oder C₆H₂R³R⁴R⁵, wobei R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO₂, CF₃, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Monohydroxy-(C₁-C₄)-alkyl, Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C₁-C₄)Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e, CHO, COR^f, COOH, COOR^g, CONHR^h oder NHCORⁱ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und Rⁱ unabhängig voneinander gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

Als geeignete 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

4-Amino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-N,N-Dimethylamino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(4'-nitro-phenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(2',4',6'-trimethylphenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenylamino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(1-Naphthalenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-chloro-phenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Fluorophenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(4'-nitrophenyl) amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)-amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2',4'-Dinitrophenyl)amino)-7-nitro -

2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-
 benzonitrile; 4-(N-(4'-Methylphenyl)-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-(2'-Methylphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-Nitro-
 2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-
 4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-
 yl)amino]-phenol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol;
 N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-
 (7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4- diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-
 benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-
 2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxy-ethyl)-1,4-diaminobenzol;
 N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol;
 N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-
 diaminobenzol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-benzoesäure-
 methylester; 4-Nitro-7-(phenyl-thio)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Chloro-
 phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-
 2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Bromophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol;
 4-[(4'-Methyl-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Methoxy-
 phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-[(4'-nitrophenyl)thio]-
 2,1,3-benzoxa-diazol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)thio]-
 benzoesäure; 5,7-Dinitro-N-phenyl-4-amino-2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-[(1,1'-Biphenyl)-4-yl]amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-(4'-Chlorophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol;
 4-(N-(4'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benz-oxadiazol;
 4-(N-(3'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol;
 5,7-Dinitro-4-(N-(4'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-
 (N-(3'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)-
 amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-5,7-

dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; N'-(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-N,N-dimethyl-1,4-diaminobenzol; 3-[(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol; 4-(N-Methyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol oder 4-(N-Ethyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt:

4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol ; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol, N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol; 4-(N-(2'-hydroxyethyl),N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

Die Verwendung der 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der Formel (I) erfolgt in der Regel in Form eines üblichen Färbemittels, wobei die

Einsatzmenge der Verbindung der Formel (I) vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, beträgt.

Das Färbemittel kann je nach gewünschtem Farbton neben den Farbstoffen der Formel (I) gegebenenfalls zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe der anionischen oder kationischen Farbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe oder der Dispersionsfarbstoffe enthalten, wobei diese Farbstoffe einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden können.

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemässen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das Färbemittel kann weiterhin alle für derartige Zubereitungen bekannten und üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfümöle, Komplexbildner, Wachse, Konservierungsstoffe, Verdicker, Alginate, Guar Gum, haarpflegende Substanzen, wie zum Beispiel kationische Polymere oder Lanolin-derivate, oder anionische, nichtionische, amphotere oder kationische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Vorzugsweise werden amphotere oder nicht-ionische oberflächenaktive Substanzen, beispielsweise Betaintenside, Propionate und Glycinate, wie zum Beispiel Cocoamphoglycinate oder Cocoamphodiglycinate, ethoxylierte Tenside mit 1 bis 1000 Ethylenoxid-Einheiten, vorzugsweise mit 1 bis 300 Ethylenoxid-Einheiten,

wie zum Beispiel Glyceridalkoxylate, beispielsweise mit 25 Ethylenoxid-Einheiten ethoxyliertes Rizinusöl, Polyglykolamide, ethoxylierte Alkohole und ethoxylierte Fettalkohole (Fettalkoholalkoxylate) und ethoxylierte Fettsäurezuckerester, insbesondere ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, eingesetzt. Die vorgenannten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die oberflächenaktiven Substanzen in einer Konzentration von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, und die Pflegestoffe in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das Färbemittel kann neben Wasser auch organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische oder aromatische Alkohole, wie zum Beispiel Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, 1-Methoxypropan-2-ol, 1-Ethoxypropan-2-ol, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Benzylalkohol, Benzyloxyethanol, Phenylethylalkohol, Phenoxyethanol, Zimtalkohol und Glykolether, insbesondere Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol, enthalten, wobei der Wassergehalt in der Regel etwa 25 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 30 bis 85 Gewichtsprozent, beträgt, während der Gehalt an dem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bei etwa 5 bis 30 Gewichtsprozent liegt.

Das Färbemittel kann, insbesondere wenn es ein Haarfärbemittel ist, in Form einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels, einer Emulsion oder eines Aerosolschaumes vorliegen, wobei das Haarfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparates als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates, beispielsweise in Form eines Zweikomponentenpräparates, bei dem das Farbstoffderivat der

Formel (I) getrennt von den übrigen Bestandteilen abgepackt wird und die Herstellung des gebrauchsfertigen Haarfärbemittels erst unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der beiden Komponenten erfolgt, konfektioniert sein kann.

Das Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 3 bis 10, vorzugsweise etwa 4 bis 10, auf. Zur Einstellung des pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet.

Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α -Hydroxycarbonsäuren, wie zum Beispiel Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbinsäure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren.

Als geeignete Basen sind insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), Dinatriumhydrogenphosphat, Alkanolamine, beispielsweise Monoethanolamin oder Triethanolamin, Ammoniak, Aminomethylpropanol und Natriumhydroxid zu nennen.

Die Anwendung des Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 45 Grad Celsius etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschliessend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschliessend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (deacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

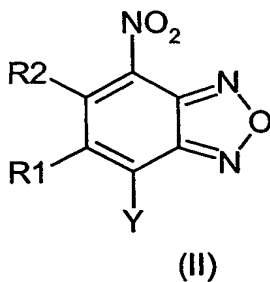
Die vorgenannten Polymere können in dem Färbemittel in den für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 6 bis 9.

Die Anwendung des Färbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Die die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) enthaltenden Färbemittel ermöglichen eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und gegen Shamponieren, Licht und Schweiß äußerst dauerhafte Färbung von Keratinfasern (insbesondere menschlichen Haaren) unter schonenden und hautverträglichen Bedingungen.

Aufgrund ihrer guten Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln können die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) auch in Oxidationsfärbemitteln auf der Basis von Oxidationsfarbstoffvorsufen verwendet werden. Ebenfalls ist es möglich, die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) in sogenannten aufhellenden Tönungen zu verwenden, bei denen -zwecks Aufhellung der zu färbenden Haare oder zur Glanzverbesserung- die direktziehenden Farbstoffe in Kombination mit einem Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Die 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivate der allgemeinen Formel (I) können durch Substitution von 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazolen der Formel (II) (wobei Y gleich Halogen oder OCH_3 oder OCH_2CH_3 ist und R1 und R2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben) mit Aminen, Alkoholen, Phenolen, Thioalkoholen oder Thiophenolen hergestellt werden.



Allgemeine Herstellungsmethoden werden in der Literatur, beispielsweise der DD-PS 227 704; Journal für praktische Chemie 327 (3), Seiten 487-504 (1985); Analytical Chemistry 1982 (54), Seiten 939-942; Journal of the Chemical Society (B) 1968, Seiten 334-338 oder Canadian Journal of Chemistry, Vol. 75 (1997), Seiten 1240-1247 beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiel 1: Synthese von 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol

4 g (20 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 100 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,7 g (20 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 1,9 g (20 mmol) Anilin versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 600 ml Wasser/Eis gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 93% der Theorie.

Schmelzpunkt: 152-153 °C

ESI-Massenspektrum: M⁺-1: 255 (100% rel. Intensität)

¹H-NMR (DMSO): 11,06 (s, 1 H, NH); 8,55 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(6));
7,56-7,48 (m, 4H); 7,3-7,32 (m, 1 H); 6,73 (d, J= 9Hz, 1 H, H-C(5)).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{\max} = 472 \text{ nm}$ (23410)

<u>Elementaranalyse:</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ (256,22)		
	%C	%H	%N
ber.:	56,25	3,15	21,87
gef.:	56,50	3,13	22,18

Beispiel 2: Synthese von N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol

2 g (10 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 30 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 0,84 g (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 1,1 g (10 mmol) 1,4-Diaminobenzol versetzt und anschließend etwa 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 250 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 94% der Theorie.

Schmelzpunkt: 205 – 207 °C

ESI-Massenspektrum: $\text{M}^+ - 1$: 270 (100% rel. Intensität)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 10,94 (s, 1 H, NH); 8,49 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 H, H-C(6)); 7,15-7,10 (m, 2H); 6,70-6,65 (m, 2H); 6,50 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 H, H-C(5)); 5,46 (br s, 2H, NH₂).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{\max} = 488\text{ nm}$ (17120)

<u>Elementaranalyse:</u>	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$ (271,24)		
	%C	%H	%N
ber.:	53,14	3,34	25,82
gef.:	52,74	3,29	25,82

Beispiel 3: Synthese von N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol

1 g (5 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 25 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,3 g (15 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 2 g (5 mmol) 1,4-Diamino-2-(2'-hydroxyethyl)-benzolsulfat versetzt und dann etwa 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 300 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 82% der Theorie.

Schmelzpunkt: 200 – 202 °C

ESI-Massenspektrum: $M^+ - 1$: 314 (100% rel. Intensität)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 10,94 (s, 1 H, NH); 8,47 (d, $J=9\text{Hz}$, 1 H, H-C(6)); 7,07-7,01 (m, 2H); 6,73 (d, $J=8,5$, 1 H); 6,52 (d, $J=9\text{Hz}$, 1 H, H-C(5)); 5,33 (br s, 2H, NH₂); 4,69 (br s, 1 H, OH); 3,64 (t, $J=6,6\text{Hz}$, 2H, CH₂OH); 2,64 (t, $J=6,6\text{Hz}$, 2H, CH₂).

UV-Vis Spektrum (EtOH): λ_{max} = 490 nm (18125)

Elementaranalyse: C₁₄H₁₃N₅O₄ (315,29)

	%C	%H	%N
ber.:	53,33	4,16	22,21
gef.:	53,00	4,12	22,12

Beispiel 4: Synthese von 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]phenol

4 g (20 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 100 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 1,7 g (20 mmol) Natriumhydrogencarbonat. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 2,2 g (20 mmol) 4-Aminophenol versetzt und dann etwa 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung auf 500 ml Wasser/Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Schmelzpunkt: 215 – 216 °C

ESI-Massenspektrum: $M^+ - 1$: 271 (100% rel. Intensität)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): 10,96 (s, 1 H, NH); 9,76 (s, 1 H, OH); 8,51 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 H, H-C(6)); 7,31-7,26 (m, 2H); 6,92-6,87 (m, 2H); 6,51 (d, $J = 9\text{ Hz}$, 1 H, H-C(5)).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 482\text{ nm}$ (14160)

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (272,22)

	%C	%H	%N
ber.:	52,95	2,96	20,58
gef.:	52,51	2,81	20,49

Beispiel 5: Synthese von 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol

1 g (5 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 20 ml Ethanol suspendiert. Dazu gibt man 0,2 g (5 mmol) Natriumhydroxid. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur (20-25 °C) tropfenweise mit 0,47 g (5 mmol) phenol versetzt. Nach 24-stündigem Rühren bei

Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf 200 ml Wasser/Eis gegossen und die erhaltene Mischung mit Ethylacetat mehrmals extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Das erhaltene Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 38% der Theorie.

Schmelzpunkt: 114 – 116 °C

ESI-Massenspektrum: $\text{M}^+ + \text{Na}$: 280 (100% rel. Intensität)

^1H -NMR (DMSO): 8,67 (d, $J = 9\text{Hz}$, 1 H, H-C(6)); 7,66-7,59 (m, 2H); 7,48-7,42 (m, 2H); 6,70 (d, $J = 9\text{Hz}$, 1 H, H-C(5)).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 370\text{ nm}$ (11100)

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (257,20)

	%C	%H	%N
ber.:	56,04	2,74	16,34
gef.:	55,70	2,84	16,24

Beispiel 6: Synthese von 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol

2 g (10 mmol) 4-Chloro-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol (NBD-Cl) werden in 20 ml wasserfrei Methanol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 5°C gekühlt und tropfenweise bei dieser Temperatur mit 0,63g (11mmol) Natriummethylat versetzt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 45% der Theorie.

Schmelzpunkt: 116 – 118 °C

ESI-Massenspektrum: $\text{M}^+ + \text{Na}$: 218 (100% rel. Intensität)

¹H-NMR (DMSO): 8,77 (d, J= 8.4Hz, 1 H, H-C(6)); 7,08 (d, J= 8,4Hz, 1 H, H-C(5)), 4,22 (s, 3H, CH₃).

UV-Vis Spektrum (EtOH): $\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$ (11200)

<u>Elementaranalyse:</u>	C ₇ H ₅ N ₃ O ₄ (195,13)		
	%C	%H	%N
ber.:	43,09	2,58	21,53
gef.:	43,08	2,48	21,32

Beispiele 7 bis 12: **Haarfärbemittel in Lösung**

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 1
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylpolyglucosid (wässrige Lösung; Plantaren® 2000 der Firma Cognis, Deutschland)
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf einen pH-Wert von 10 (Beispiele 7 bis 10) bzw. 7,5 (Beispiel 11 bis 12) eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf gebleichte Haare aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*- Farbmeßwerte
7 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol (gemäß Beispiel 1)	leuchtend orange	L= +59,72 a= +42,22 b= +66,23
8 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diamino-benzol (gemäß Beispiel 2)	violett	L= +27,57 a= +27,27 b= + 3,22
9 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diamino-benzol (gemäß Beispiel 3)	violett	L= +26,45 a= +24,53 b= + 1,06
10 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)	rubinrot	L= +25,63 a= +41,77 b= +16,83
11 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol (gemäß Beispiel 5)	gelb	L= +78,24 a= - 1,66 b= +51,02
12 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol (gemäß Beispiel 6)	goldgelb	L= +72,53 a= + 6,95 b= +90,12

Beispiele 13 bis 15: Haarfärbemittel in Cremeform

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 2
12 g	Cetylstearylalkohol
10 g	Laurylethersulfat, 28-prozentige wässrige Lösung
20 g	Ethanol
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Anschließend wird das zusammen mit 95% des Wassers auf 80 °C erhitzte Laurylethersulfat hinzugefügt und die Masse bis zur Bildung einer Creme gerührt. Der Farbstoff wird gemeinsam mit dem Ethanol und dem restlichen Wasser bei Raumtemperatur hinzugegeben und der pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak auf 9.5 eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge der Haarfärbecreme auf gebleichte Haare aufgetragen wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, nochmals mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*- Farbmeßwerte
13 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3-benzoxadiazol (gemäß Beispiel 1)	leuchtend orange	L= +59,10 a= +42,70 b= +66,60
14 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diamino-benzol (gemäß Beispiel 2)	violett	L= +24,30 a= +25,40 b= + 2,10
15 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)	rubinrot	L= +23,40 a= +37,50 b= +13,30

Beispiele 16 bis 17: **Haarfärbemittel in Anwesenheit von
Wasserstoffperoxid**

5,0 mmol Farbstoff der Formel (I) gemäß Tabelle 3
 10,0 g Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)
 7.8 g Ethanol
 0,3 g Ascorbinsäure
 0,3 g Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
 ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

4 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 4 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt.
 Der pH-Wert der Mischung beträgt 9,6.

Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Büffelhaare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült und getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

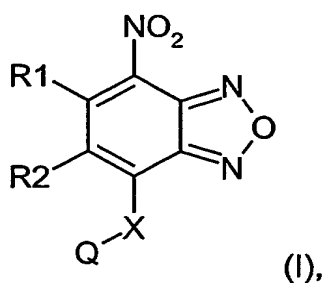
Beispiel Nr./Farbstoff der Formel (I)	Färbung	L*a*b*- Farbmeßwerte
16 N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)- 1,4-diamino-benzol (gemäß Beispiel 2)	violett	L= +26,68 a= +29,24 b= + 1,18
17 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)- amino]-phenol (gemäß Beispiel 4)	rubinrot	L= +26,70 a= +44,30 b= +18,31

Die in den vorliegenden Beispielen ermittelten L*a*b*-Farbmeßwerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. Verwendung von 4-Nitro-benzo-2,1,3-oxadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) als Farbstoff in Färbemitteln für Keratinfasern



wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a , mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe;

R1 und **R2** können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c -Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C₁-C₄)-Alkancarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)- Rest bilden;

Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) gilt: **Q** gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, $C_6H_4R_3$, $C_6H_3R_3R_4$ oder $C_6H_2R_3R_4R_5$, wobei R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO_2 , CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkyl, Polyhydroxy- (C_2-C_4) -alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C_1-C_4) -Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e , CHO, COR^f , COOH, $COOR^g$, $CONHR^h$ oder $NHCOR^i$ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C_1-C_4) -Alkylgruppe, einer Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkylgruppe, einer Polyhydroxy- (C_2-C_4) -alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f , R^g , R^h , und R^i unabhängig voneinander gleich einer (C_1-C_4) -Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) gilt: **X** ist gleich Sauerstoff oder NR^a , mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C_1-C_4) -Alkylgruppe, einer Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkylgruppe, einer Polyhydroxy- (C_2-C_4) -alkylgruppe oder einer Mono- (C_1-C_4) -alkoxy- (C_1-C_4) -alkylgruppe;

R1 = R2 = Wasserstoff; **Q** ist gleich Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, $C_6H_4R_3$, $C_6H_3R_3R_4$ oder $C_6H_2R_3R_4R_5$, wobei R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich F, Cl, Br, J, CN, NO_2 , CF_3 , (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkyl, Polyhydroxy- (C_2-C_4) -alkyl, Mono(C1-C4)alkoxy-(C1-C4)alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio, Hydroxy, NR^dR^e , CHO, COR^f , COOH, $COOR^g$, $CONHR^h$ oder $NHCOR^i$ sind, mit R^d und R^e unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer (C_1-C_4) -Alkylgruppe, einer Monohydroxy- (C_1-C_4) -alkyl-

gruppe, einer Polyhydroxy-(C₂-C₄)-alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus, und R^f, R^g, R^h, und Rⁱ unabhängig voneinander gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe oder einem gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Amino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-N,N-Dimethylamino-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(4'-nitro-phenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-(2',4',6'-trimethylphenoxy)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenylamino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(1-Naphthalenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-chloro-phenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Fluorophenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(4'-nitrophenyl) amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)-amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2',4'-Dinitrophenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]benzonitrile; 4-(N-(4'-Methylphenyl)-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(2'-Methylphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxy-ethyl)-1,4-

diaminobenzol; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol; N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol; 4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-benzoesäure- methylester; 4-Nitro-7-(phenylthio)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Chlorophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Bromophenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(4'-Methyl-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(3'-Methoxy-phenyl)thio]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-[(4'-nitrophenyl)thio]-2,1,3-benzoxa-diazol; 2-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)thio]-benzoesäure; 5,7-Dinitro-N-phenyl-4-amino-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-[(1,1'-Biphenyl)-4-yl]amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Chlorophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benz-oxadiazol; 4-(N-(3'-Bromophenyl)amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(4'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 5,7-Dinitro-4-(N-(3'-nitrophenyl)amino)-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methoxyphenyl)-amino)-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-5,7-dinitro -2,1,3-benzoxadiazol; N'-(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-N,N-dimethyl-1,4-diaminobenzol; 3-[(5,7-Dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-amino]-phenol; 4-(N-Methyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol oder 4-(N-Ethyl,N-phenyl-amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol und 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 4-Nitro-7-methoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-ethoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 4-Nitro-7-phenoxy-2,1,3-benzoxadiazol; 7-Nitro-4-(N-phenyl-amino)-2,1,3benzoxadiazol;

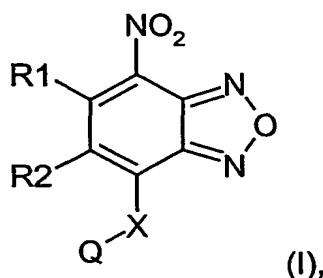
4-(N-(4'-Methylphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol;
4-(N-(4'-Methoxyphenyl)amino)-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol; 4-[(7-nitro-2,1,3-benzoxa-diazol-4-yl)amino]-phenol; 3-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol; 2-[(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-phenol;
4-[(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)amino]-3-chloro-5-nitro-phenol;
N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol; N-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(2'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol ; N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-(1'-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol;
N-(7-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-methoxymethyl)-1,4-diaminobenzol;
N,N-Dimethyl-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-1,4-diaminobenzol,
N,N-Di(2'-hydroxyethyl)-N'-(7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-yl)-2-nitro-1,4-diaminobenzol und 4-(N-(2'-hydroxyethyl)-N-[4-di(2'-hydroxyethyl)-2-nitro-phenyl-amino]-7-nitro-2,1,3-benzoxadiazol.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in dem verwendeten Färbemittel in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent eingesetzt wird.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) zur Färbung von Haaren verwendet wird.

8. Kosmetische Zubereitung zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein 4-Nitro-2,1,3-benzoxadiazol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthält,

27



(I),

wobei in Formel (I) gilt:

X ist gleich Sauerstoff, Schwefel oder NR^a, mit R^a gleich Wasserstoff, einer (C1-C4)-Alkylgruppe, einer Monohydroxy-(C1-C4)-alkylgruppe, einer Polyhydroxy-(C2-C4)-alkylgruppe, einer Mono(C1-C4)alkoxy-(C2-C4)-alkylgruppe;

R1 und **R2** können gleich oder verschieden sein und stellen unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C1-C4)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine NR^bR^c-Gruppe dar, wobei die Reste R^b und R^c gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C₁-C₄)-Alkylgruppe, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Carbozyklus oder eine (C₁-C₄)-Alkylcarbonylgruppe darstellen, oder R^b und R^c gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen heterozyklischen (C₃-C₆)- Rest bilden;

Q ist gleich Wasserstoff, einem aliphatischen Rest, einem aromatischen isozyklischen Rest oder einem aromatischen heterozyklischen Rest.

9. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen bekannten direktfärbenden Farbstoff aus der Gruppe der anionischen oder kationischen Farbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe oder der Dispersionsfarbstoffe enthält.

10. Kosmetische Zubereitung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein für kosmetische Mittel übliches natürliches oder synthetisches Polymer beziehungsweise mindestens ein modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

11. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält.

12. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.

13. Kosmetische Zubereitung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Haarfärbemittel ist.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) 8 October 1991 (1991-10-08) claims 1-13 ---	1
A	US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 4 November 1986 (1986-11-04) column 1, line 65 -column 2, line 36; claims 1-3 ---	1
A	DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 23 October 1985 (1985-10-23) claim 1 ---	1,4,5
A	DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) page 2, line 1 - line 4; claim 1 --- -/--	1,4



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2001

Date of mailing of the international search report

14/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Original Application No

PCT/EP 01/07497

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 01 47485 A (HENKEL) 5 July 2001 (2001-07-05) claims 1-13	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/07497

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5055110	A	08-10-1991	AT 151759 T	15-05-1997
			AU 648528 B2	28-04-1994
			AU 6902191 A	13-06-1991
			BR 9007862 A	15-09-1992
			CA 2011642 A1	22-05-1991
			CA 2070130 A1	02-12-1993
			DE 69030511 D1	22-05-1997
			DE 69030511 T2	02-01-1998
			EP 0592396 A1	20-04-1994
			ES 2101738 T3	16-07-1997
			FI 922324 A	21-05-1992
			HU 63397 A2	30-08-1993
			IE 904218 A1	22-05-1991
			JP 5503091 T	27-05-1993
			NO 922024 A	17-07-1992
			PL 287880 A1	24-08-1992
			WO 9107394 A1	30-05-1991
			US 5118323 A	02-06-1992
			ZA 9009310 A	31-07-1991
US 4620850	A	04-11-1986	DE 2939304 A1	16-04-1981
			BR 8008827 A	30-06-1981
			DE 3063690 D1	14-07-1983
			WO 8100811 A1	02-04-1981
			EP 0026474 A1	08-04-1981
			JP 56501244 T	03-09-1981
DD 228900	A	23-10-1985	DD 228900 A1	23-10-1985
DE 277678	C		NONE	
WO 0147485	A	05-07-2001	DE 19962880 A1	28-06-2001
			AU 2011401 A	09-07-2001
			WO 0147485 A1	05-07-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 055 110 A (M. LIM ET AL.) 8. Oktober 1991 (1991-10-08) Ansprüche 1-13	1
A	US 4 620 850 A (H. BACHMANN ET AL.) 4. November 1986 (1986-11-04) Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 36; Ansprüche 1-3	1
A	DD 228 900 A (M. LÜTHER UNIVERSITÄT) 23. Oktober 1985 (1985-10-23) Anspruch 1	1, 4, 5
A	DE 277 678 C (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4; Anspruch 1	1, 4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5055110	A	08-10-1991	AT 151759 T	15-05-1997
			AU 648528 B2	28-04-1994
			AU 6902191 A	13-06-1991
			BR 9007862 A	15-09-1992
			CA 2011642 A1	22-05-1991
			CA 2070130 A1	02-12-1993
			DE 69030511 D1	22-05-1997
			DE 69030511 T2	02-01-1998
			EP 0592396 A1	20-04-1994
			ES 2101738 T3	16-07-1997
			FI 922324 A	21-05-1992
			HU 63397 A2	30-08-1993
			IE 904218 A1	22-05-1991
			JP 5503091 T	27-05-1993
			NO 922024 A	17-07-1992
			PL 287880 A1	24-08-1992
			WO 9107394 A1	30-05-1991
			US 5118323 A	02-06-1992
			ZA 9009310 A	31-07-1991
US 4620850	A	04-11-1986	DE 2939304 A1	16-04-1981
			BR 8008827 A	30-06-1981
			DE 3063690 D1	14-07-1983
			WO 8100811 A1	02-04-1981
			EP 0026474 A1	08-04-1981
			JP 56501244 T	03-09-1981
DD 228900	A	23-10-1985	DD 228900 A1	23-10-1985
DE 277678	C		KEINE	
WO 0147485	A	05-07-2001	DE 19962880 A1	28-06-2001
			AU 2011401 A	09-07-2001
			WO 0147485 A1	05-07-2001

THIS PAGE BLANK (USPTO)